

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии и хроматографии

С. В. Курбатова, Е. А. Колосова, Е. Е. Финкельштейн

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Самара
Издательство «Самарский университет»
2015

УДК 577.1
ББК 24.5
К93

Рецензенты : д-р хим. наук, проф. П. П. Пурыгин,
канд. хим. наук, доц. Г. Б. Сеницкая

Курбатова, С. В.

К 93 Физико-химические методы исследования : учебное пособие /
С. В. Курбатова, Е. А. Колосова, Е. Е. Финкельштейн. – Самара :
Издательство «Самарский университет», 2015. – 48 с.

В основу пособия положен курс лекций по одноименной дисциплине,
читаемых авторами в последние годы студентам химического факультета.

Предназначено для студентов-бакалавров, обучающихся по направлению
04.03.01 – «Химия» государственного классического университета.

УДК 577.1
ББК 24.5

© Курбатова С. В., Колосова Е. А.,
Финкельштейн Е. Е., 2015
© ФГБОУ ВПО «Самарский
государственный университет», 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Общая характеристика и классификация физико-химических методов исследования веществ в химии	5
1.1. Спектроскопические методы	6
1.2. Дифракционные методы	7
1.3. Оптические методы	8
1.4. Масс-спектрометрия и спектроскопия электронов	9
1.5. Диэлькометрия и магнетохимия	10
2. Оптические методы исследования	10
2.1. Методы атомного спектрального анализа	12
2.2. Колебательная спектроскопия	14
2.3. Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия	16
2.4. Комбинационное рассеяние света	19
3. Масс-спектрометрия	21
4. Рефрактометрия как метод исследования физико-химических свойств соединений	27
4.1. Молекулярная рефракция и поляризуемость молекул	28
4.1.1. Вычисление величин поляризуемостей атомов и молекул из рефрактометрических данных	30
4.1.2. Аддитивный характер молекулярной рефракции и поляризуемости	31
4.2. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на значение инкрементов атомных поляризуемостей	33
4.3. Связь молекулярной рефракции с некоторыми физико-химическими величинами	35
4.3.1. Рефрактометрия при определении дипольных моментов	35
4.3.2. Определение размеров молекул, атомов, ионов	36
4.3.3. Применение молекулярной рефракции для установления электронного строения органических соединений	36
5. Метод дипольных моментов в химии	38
5.1. Общие представления о природе дипольного момента	38
5.2. Методы определения дипольных моментов	39
5.3. Дипольные моменты и строение химических соединений	42
6. Интеграция различных методов	45
Библиографический список	47

ВВЕДЕНИЕ

Важной особенностью современной химии является использование новых физико-химических и физических методов исследования. В основе различных методов лежит взаимосвязь между строением веществ и проявляемыми этими веществами физическими и химическими свойствами. При реализации этих методов наряду с классическими характеристиками веществ такими, как элементный состав, плотность, температуры плавления и кипения, показатель преломления, активно используются параметры, характеризующие более тонкую структуру вещества, определяемую, например, с помощью спектроскопических методов в широком диапазоне длин волн электромагнитного излучения (радиоспектроскопия и лазерная спектроскопия), масс-спектрометрии, структурных (рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография) и других методов.

Очевидно, что такие свойства важны как для характеристики вещества, так и для изучения взаимной зависимости и корреляций между этими свойствами. Как правило, методы анализа (или исследования) называют физическими, химическими или физико-химическими в зависимости от того, в какой мере определение состава, структуры, количества вещества или других свойств данным методом основано на использовании химических реакций, физико-химических или химических процессов. Существуют и другие методы анализа, например, биологические – с использованием различного рода бактерий, поведения живых организмов и т.д.

Физические и физико-химические методы исследования называют еще инструментальными методами, т.к. они, как правило, требуют применения приборов или измерительных инструментов. Вне зависимости от используемых приборов и аппаратуры принцип определения химического состава любыми методами является общим – состав вещества определяют по его свойствам и наоборот.

В основе определения химических свойств находится молекулярная и структурная формулы веществ и реакционная способность. При этом многие из химических свойств прямо или косвенно связаны с физическими свойствами. Эти свойства важны сами по себе как характеристики вещества и для изучения взаимозависимости самих этих свойств. Во многих случаях весьма важной оказывается именно связь физических и химических свойств, при этом, поскольку физические величины имеют определенные числовые характеристики, как правило, говорят о соответствии или корреляции физических величин и характеристик химического строения.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В ХИМИИ

Строгого разграничения физических и химических методов исследования нет. Методы анализа (или исследования) называют физическими, химическими или физико-химическими в зависимости от того, в какой мере определение состава, структуры, количества вещества или других свойств данным методом основано на использовании химических реакций, физико-химических или химических процессах. Деление методов на физические, физико-химические и химические весьма условно.

Как правило, под физическими или физико-химическими методами обычно понимают методы, преимущественно инструментальные, требующие применения каких-либо приборов или измерительных инструментов. Вне зависимости от метода принцип исследования вещества один – состав и строение вещества определяется по его свойствам.

Классифицировать физико-химические методы можно различным образом, в зависимости от того, что положено в основу классификации и какова цель этой классификации. Например, считается, что при анализе физическими методами наблюдение и измерения выполняют непосредственно с анализируемым материалом, причем химические реакции вообще не проводят, либо они играют вспомогательную роль. При этом, как правило, к чисто физическим методам не относят такие, как разделение перегонкой, перекристаллизацией, взвешивание, определение температур плавления и кипения, чисто термохимические и электрохимические методы и т. п.

В химических методах главное внимание уделяют правильному выполнению химической реакции, а в физических – определению физического свойства, т.е. используемому аппаратурному оформлению.

Помимо такого деления используют классификацию методов исследования по определяемому свойству или используемому аппаратурному оформлению, например, оптические методы, резонансные методы, и т.д. В основе многих методов лежит взаимодействие падающего излучения, потока частиц или какого-либо поля с веществом и измерение результата этого взаимодействия. Но исследователя интересует и обратная задача: по результату взаимодействия найти некоторое свойство вещества. В определенном смысле это две разные задачи и не обязательно решение прямой задачи дает решение обратной задачи. Опреде-

ляемое физическое свойство может иметь различную природу: межатомные расстояния или координаты атомов, наборы частот колебаний атомов в молекуле или наборы частот электронных переходов, характеристики удерживания в хроматографии и т. п.

Некоторые физические свойства могут быть рассчитаны теоретически на основе классической физики или квантовой механики. Поскольку любая физическая теория опирается на определенную модель молекулы или вещества, то сравнение теории и эксперимента позволяет проверить модель, то есть теоретические построения.

В связи с тем, что на основе физического свойства можно оценить некоторые химические свойства, как, например, по длине связи углерод-углерод определить ее кратность, то соответственно, зная химическое строение, возможно предсказать некоторые физические свойства.

В силу особенностей физических взаимодействий с веществом нет единого метода, который позволял бы определять все или очень большое число физических величин.

Классификация методов не может быть абсолютно строгой, поскольку не всегда удается выделить специфические свойства, определяемые данным методом, но возможно оценить наиболее важные характеристики.

1.1. Спектроскопические методы

В большинстве этих методов измеряют зависимость интенсивности излучения I , прошедшего через вещество или рассеянное веществом, от частоты ν , то есть определяют функцию $I(\nu)$. В настоящее время диапазон частот распространяется на значения от минимальных в ядерном магнитном резонансе (ЯМР) до максимальных – гамма-излучение. Столь значительный диапазон частот (длин волн) требует различных источников излучения и выявляет различные физические свойства вещества.

Наибольшее распространение для идентификации веществ получили колебательные и электронные спектры, а также спектры ядерного магнитного резонанса.

В колебательной спектроскопии важно иметь полный интервал частот от очень низких крутильных колебаний, до высоких значений (порядка 5000 см^{-1}). Частоты колебательных спектров используются также для расчета силовых по-

лей молекул, то есть для определения различного типа сил взаимодействия атомов в молекуле. Так называемые силовые постоянные для значительного числа групп атомов являются константами в рядах сходных по строению молекул.

Электронная спектроскопия является очень чувствительным и удобным методом для определения спектров поглощения, пропускания и отражения, изучения кинетики реакции, сопровождающихся спектральными изменениями. В обычных условиях спектры имеют диффузный характер, что ограничивает их применение веществами, имеющими хромофорные группы (ароматические циклы, кратные связи и т. п.). Эти спектры позволяют устанавливать наличие тех или иных групп в молекуле, то есть осуществлять групповой анализ, изучать влияние заместителей на электронные спектры и строение молекул, исследовать таутомерию и другие превращения.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, такими как ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P . Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества, например тетраметилсилана, позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества.

1.2. Дифракционные методы

В дифракционных методах используются волновые свойства излучения и потока частиц электронов и нейтронов. Волновые свойства рентгеновских лучей были открыты в 1912 году немецким физиком Лауэ. Он заложил основы рентгеноструктурного анализа. Гипотеза о волновых свойствах частиц выдвинута французским физиком Луи де Бройлем в 1924 году. Эта гипотеза выражена простым соотношением между длиной волны λ , массой m и скоростью u движущейся частицы. В 1927 году экспериментально подтверждено явление дифракции электронов. Позднее открыта дифракция нейтронов.

В дифракционных методах измеряют зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния q , то есть функцию $I(q)$. При этом длина волны после рассеяния не изменяется, т.е. имеет место так называемое упругое рассеяние. Рентгеновские лучи, получаемые в рентгеновских трубках, имеют длины волн порядка 0,07 – 0,2 нм. Длины волн электронных

пучков составляют величины порядка 0,005 нм. В нейтронографии потоки нейтронов характеризуются длинами волн порядка 0,15 нм. Существенным ограничением использования нейтронов является то, что их источник связан с ядерным реактором.

Хотя эти три типа падающего излучения удовлетворяют основному соотношению дифракции, они используются несколько по-разному. Последнее объясняется различным характером взаимодействий рентгеновских лучей, электронов и нейтронов с веществом. Наиболее сильно рассеиваются электроны. Слабее всего рассеиваются нейтроны.

Поэтому рентгенография и нейтронография используются для исследований кристаллов и других конденсированных фаз. Электронография применяется для изучения тонких пленок, поверхностей и газов.

Среди этих методов наиболее широкое применение в химии нашли следующие:

1. Рентгеноструктурный анализ, который позволяет определять координаты атомов в трехмерном пространстве кристаллических веществ от простейших соединений типа NaCl до сложных белков.

2. Газовая электронография, с помощью которой определяют геометрию свободных молекул в газах, то есть молекул, не подверженных влиянию соседних молекул, как это имеет место в кристаллах.

Сопоставление данных обоих методов для одних и тех же веществ дает возможность оценить влияние кристаллического поля на молекулу.

1.3. Оптические методы

Оптическими методами изучают распространение, рассеяние и поглощение света в веществе. При этом определяют, как правило, следующие величины:

1) показатель преломления: $n = c/u$, где c – скорость света в вакууме, u – скорость света в веществе;

2) угол поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света при прохождении через оптически активное вещество, которое вращает плоскость поляризации падающего линейно поляризованного света;

3) коэффициент деполаризации, то есть отношение интенсивности рассеянного под углом 90° света с поляризацией, перпендикулярной плоскости па-

дающего линейно поляризованного света, к интенсивности рассеянного света с параллельной поляризацией;

4) эффект Керра – явление возникновения двойного лучепреломления в оптически изотропных веществах, например, жидкостях и газах, под воздействием однородного электрического поля (открыт в 1875 г.);

5) эффект Фарадея – зависимость угла поворота плоскости поляризации света от величины магнитного поля B ;

6) молярный коэффициент поглощения света (этот параметр определяется также в спектроскопических методах) и другие характеристики.

Результаты оптических методов используются для идентификации веществ, выявления взаимного влияния атомов в молекуле, расчета поляризуемости молекул, отнесения частот в колебательном анализе, изучения влияния растворителя на исследуемую систему и т. д.

1.4. Масс-спектрометрия и спектроскопия электронов

Эта группа методов отличается от предыдущих тем, что в результате взаимодействия какого-либо падающего излучения или потока частиц на вещество измеряются потоки других частиц. Так, в масс-спектрометрии падающим потоком может быть поток электронов, ультрафиолетовое излучение, поток заряженных атомов или молекул, то есть ионов, которые порождают потоки молекулярных ионов изучаемого вещества или осколочных ионов, получившихся в результате распада молекулярного иона.

Методом масс-спектрометрии определяют молекулярные массы, идентифицируют вещества, устанавливают химическое строение веществ, изучают теплоты испарения и реакций, механизмы химических реакций, измеряют потенциалы ионизации и энергии разрыва химических связей.

В методах рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС) и оптической электронной спектроскопии (фотоэлектронной спектроскопии, ФЭС) падающим излучением является рентгеновское или ультрафиолетовое излучение. Однако в отличие от масс-спектрометрии измеряют энергии потока электронов, вырванных из молекулы или вещества.

Рентгеновское излучение вырывает электроны из внутренних оболочек атомов веществ. Поэтому метод РЭС позволяет определять энергию связи внутренних электронов остовов атомов в молекуле и веществе. Методом ФЭС

определяют последовательные потенциалы ионизации из валентной оболочки атомов в молекуле. Оба эти метода дают возможность идентифицировать вещества и изучать закономерности влияния атомов ближайшего окружения на энергию связи электронов в атомах на разных орбиталях.

1.5. Диэлькометрия и магнетохимия

В зависимости от величин электрических дипольных моментов или магнитных характеристик веществ внешние электрическое и соответственно магнитное поля изменяют поведение вещества в этих полях по сравнению с поведением в отсутствие поля.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ позволяют определить величину электрического дипольного момента μ , который характеризует полярность молекул. Кроме того, величина μ является источником структурной информации при использовании аддитивных расчетных схем.

Магнетохимические исследования дают возможность оценивать по степени парамагнетизма число неспаренных электронов в атомах вещества (парамагнитные вещества втягиваются в магнитное поле). Диамагнетики выталкиваются магнитным полем и степень этого выталкивания обусловлена электронным строением молекул и вещества. Особенно показательно различие молярных диамагнитных восприимчивостей, параллельных и перпендикулярных плоскости молекул бензола, нафталина и других ароматических углеводородов. Это доказывает существование электронных токов в плоскостях ароматических молекул.

Рассмотрим некоторые из этих методов более подробно.

2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптические методы исследования основаны на законах излучения, распространения и взаимодействия света с веществом. В основе наиболее обширного раздела оптических методов исследования лежат законы взаимодействия света с веществом. Эти методы позволяют проводить анализ веществ, получать информацию о строении, структуре, состоянии и превращениях различных компонентов в химических и биологических системах.

Но прежде, чем перейти к рассмотрению этого вопроса, необходимо вспомнить шкалу электромагнитных волн (таблица 1).

**Международная классификация электромагнитных волн
по частотам и длинам волн**

Наименование частотного диапазона	Границы диапазона	Наименование волнового диапазона	Границы диапазона
Крайние низкие, КНЧ	3 - 30 Гц	Декаметровые	100 - 10 Мм
Сверхнизкие, СНЧ	30 – 300 Гц	Метровые	10 - 1 Мм
Инфранизкие, ИНЧ	0,3 - 3 кГц	Гектокилометровые	1000 - 100 км
Очень низкие, ОНЧ	3 - 30 кГц	Мириаметровые	100 - 10 км
Низкие частоты, НЧ	30 - 300 кГц	Километровые	10 - 1 км
Средние, СЧ	0,3 - 3 МГц	Гектометровые	1 - 0,1 км
Высокие частоты, ВЧ	3 - 30 МГц	Декаметровые	100 - 10 м
Очень высокие, ОВЧ	30 - 300 МГц	Метровые	10 - 1 м
Ультравысокие, УВЧ	0,3 - 3 ГГц	Дециметровые	1 - 0,1 м
Сверхвысокие, СВЧ	3 - 30 ГГц	Сантиметровые	10 - 1 см
Крайне высокие, КВЧ	30 - 300 ГГц	Миллиметровые	10 - 1 мм
Гипервысокие, ГВЧ	300 – 3000 ГГц	Децимиллиметровые	1 - 0,1 мм
Инфракрасное излучение	150 ГГц-400 ТГц		2мм-760 нм
Видимое излучение (оптический спектр)	400-800ТГц		760-380 нм
Ультрафиолетовое излучение	800ТГц-100ПГц		380-3 нм
Рентгеновское излучение	30 ПГц-300ЭГц		10нм-1 пм
Гамма излучение	Свыше 30ЭГц		Меньше 10пм

Границы диапазонов по длинам волн приняты условно, перекрываются и в природе не имеют четких границ.

К одним из наиболее широко распространенных оптических методов исследования принадлежит спектроскопия. Различают электронную спектроскопию (в ультрафиолетовой и видимой областях спектра), колебательную и вращательную (инфракрасную, комбинационного рассеяния), а также микроволно-

вую и радиоспектроскопию. Областью применения этих методов является определение атомного и молекулярного состава вещества, его структуры, состояния, концентрации и др.

По способу получения спектров спектроскопические методы могут быть подразделены на эмиссионную, абсорбционную и флуоресцентную спектроскопию (один из видов классификации).

1. Эмиссионный спектральный анализ основан на изучении спектров испускания (излучения), или эмиссионных спектров различных веществ.

2. Абсорбционные оптические методы – большая группа методов анализа, основанных на исследовании поглощения электромагнитного излучения анализируемыми веществами.

3. Флуоресцентный анализ также основан на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными атомами или молекулами анализируемого вещества.

Если все указанные методы относятся к излучению или поглощению отдельными атомами, то говорят о методах атомного спектрального анализа, если к молекулам – о молекулярном анализе

2.1. Методы атомного спектрального анализа

Известны три основных спектральных метода определения элементного состава вещества. Наиболее старый атомно-эмиссионный спектральный анализ был открыт Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном в 1859 году; его обычно называют просто спектральным анализом. В 1955 году Дж. Н. Уолш предложил использовать для химического анализа не линии эмиссии, а линии поглощения атомов. Эта работа считается началом широко применяемого сейчас атомно-абсорбционного анализа. Спустя 10 лет был описан аналитический метод, основанный на наблюдении спектров флуоресценции атомов определяемых элементов, – метод атомно-флуоресцентного анализа. Если атом поглощает энергию в ультрафиолетовой или видимой области, один или несколько электронов внешней валентной оболочки переходят в более высокоэнергетическое состояние, то есть возбуждаются. Это состояние неустойчиво, и, следовательно, такие электроны почти немедленно возвращаются в основное состояние либо путем излучения света с энергией, характеристичной для данного атома, либо путем

передачи энергии в результате столкновений с молекулами, атомами или ионами, присутствующими в ячейке атомизации.

В атомной эмиссии, при которой часть нейтральных атомов определяемого элемента в газовой фазе возбуждается при столкновениях с молекулами, ионами, атомами или электронами в ячейке атомизации, измеряется энергия, испускаемая этими возбужденными атомами при их переходе в основное состояние путем излучения.

В атомной абсорбции, где нейтральные атомы определяемого элемента в газовой фазе в ячейке атомизации возбуждаются внешним источником света, измеряется доля излучения светового источника, поглощаемая атомами в процессе возбуждения.

В атомной флуоресценции, при которой нейтральные атомы анализируемого элемента в газовой фазе возбуждаются в ячейке атомизации внешним источником света, как и в атомной абсорбции, измеряется доля энергии, испускаемая возбужденными атомами, претерпевающими переход в основное состояние путем излучения, как в атомной эмиссии.

В атомной эмиссии ячейка атомизации служит для превращения различных составляющих образца в нейтральные атомы в газовой фазе и для перевода этих атомов в возбужденное состояние путем столкновений. В атомной абсорбции и атомной флуоресценции ячейка атомизации служит только для превращения различных компонентов образца в нейтральные атомы газовой фазы.

Каждому возбужденному состоянию атома соответствует своя индивидуальная энергия возбуждения, то есть энергия или соответственно длина волны фотона, которая осуществляет возбуждение до этого энергетического уровня. Если существует несоответствие между величиной энергии, необходимой для возбуждения, используются пламя, нагреваемая печь или плазма. В высокотемпературной среде ячейки атомизации растворитель аэрозоля испаряется практически мгновенно, оставляя сухие частицы анализируемого образца. Эти частицы быстро превращаются в газообразные молекулы, свободные нейтральные атомы или ионы. Относительное содержание каждого типа частиц сильно зависит от температуры и среды в ячейке атомизации.

В методах атомной абсорбции, атомной эмиссии и атомной флуоресценции ячейку атомизации и ее рабочие характеристики выбирают так, чтобы получить максимально возможную долю нейтральных атомов. Во всех трех методах

энергия передается этим атомам, но механизм, по которому происходит возбуждение атомов, и способы измерения соответствующих сигналов различны.

В последнее время широкое распространение получил атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектров в высокостабильной индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС). Современные анализаторы на основе этого метода обычно содержат полихроматор и приемники с зарядовой связью. Такая оптическая схема позволяет одновременно регистрировать все спектральные линии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Программное обеспечение современных ИСП-АЭС-анализаторов способно автоматически рассчитывать концентрацию определяемых элементов по интенсивности их спектральных линий с коррекцией фона и возможных спектральных наложений, поэтому такие анализаторы отличаются высокой точностью и продуктивностью.

Методы атомной спектроскопии постоянно совершенствуются, в первую очередь это относится к источникам возбуждения спектров.

2.2. Колебательная спектроскопия

Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 1 – 15 мкм или волновым числом 400-4000 см⁻¹, т.е. электромагнитному излучению средней инфракрасной (ИК) области. Колебательные уровни молекул квантованы, энергия переходов между ними и, следовательно, частоты колебаний могут иметь только строго определенные значения. Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное. Поглощенная энергия используется затем для возбуждения вращательных уровней или преобразуется в кинетическую энергию молекул. Колебания молекул проявляются в двух типах спектров: спектры поглощения в инфракрасной области (ИК-спектры) и спектры комбинационного рассеяния света (спектры КР).

Математическая модель колебаний многоатомных молекул сложна. Колебательная спектроскопия носит во многом эмпирический характер, т.е. основные частоты колебаний получены при сопоставлении спектров многих соединений одного класса.

Основными типами колебаний являются валентные и деформационные.

Валентными колебаниями называются колебания ядер атомов вдоль линии связи ν (ν_{C-C} , $\nu_{C=O}$ и т.д.).

Приближенной механической моделью валентных колебаний может служить система из двух шаров, связанных жесткой пружиной. При растяжении или сжатии пружины шары начинают колебаться вокруг положения равновесия, т.е. будут осуществлять гармоническое колебание.

Частоты валентных колебаний определяются массой атомов и прочностью (энергией) связи. Чем масса больше, тем меньше частота, например:

$$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ см}^{-1}; \quad \nu_{C-H} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$$

Чем связь прочнее, тем выше частота колебаний, например:

$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=O} \approx 1100 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C-N} \approx 1050 \text{ см}^{-1}$
$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=O} \approx 1700 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=N} \approx 1650 \text{ см}^{-1}$
$\nu_{C \equiv C} \approx 2200 \text{ см}^{-1}$		$\nu_{C \equiv N} \approx 2250 \text{ см}^{-1}$

Возможно появление обертонов – колебаний, частота которых больше в целое число раз, чем у основных (2ν , 3ν и т.д.). Обычно интенсивность обертонов много меньше: для первого обертона она составляет 1-10% от интенсивности основного колебания; третий обертон обнаружить обычно не удастся.

В системе из трех или четырех атомов возможны два типа валентных колебаний – синфазное (в одной фазе, или симметричное, ν^s) и антифазное (в разных фазах, или антисимметричное, ν^{as}). Частота антифазного колебания всегда выше, чем синфазного.

Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла, образованного связями у общего атома; они обозначаются буквой δ . Для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшую частоту.

С увеличением числа атомов в молекуле число возможных колебаний быстро растет. В реальной молекуле колебания атомов тесно связаны друг с другом и взаимодействуют между собой. Спектры молекул представляют собой сложный набор различных колебаний, каждое из которых проявляется в узком интервале частот.

Интенсивность поглощения определяется, как и в УФ-спектроскопии, молярным коэффициентом поглощения, однако в этом случае точность измерения существенно меньше. Обычно интенсивность полос выражают как поглощение

(А) или пропускание (Т) светового потока в процентах. Полосы так же оценивают по интенсивности как сильные (с.), средние (ср.) и слабые (сл.).

Метод ИК-спектроскопии – один из наиболее доступных в лабораторной практике. Приборы в основном просты в обращении, для получения спектра требуется, как правило, несколько минут.

ИК – спектроскопический метод применяют и для определения уровня загрязнения природных, в том числе морских и подземных вод, а также для определения структурно-группового состава нефти и нефтепродуктов (в области спектра $2800-3200\text{см}^{-1}$).

2.3. Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия

Полосы поглощения расположенные в ультрафиолетовой области спектра, обязаны переходам молекул с одного электронного уровня на другой. Наличие такой структуры полос (отдельных линий в полосе), наблюдающейся при исследовании веществ в газообразном состоянии, обусловлено тем, что при электронных переходах одновременно могут изменяться колебательные и вращательные квантовые числа, при этом вместо одной линии, соответствующей данному электронному переходу, появляется целая система полос, объединяющихся в одну широкую полосу.

Поглощение органическими веществами электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой и видимой области обусловлено переходом электронов в возбужденной молекуле со связывающих орбиталей на разрыхляющие орбитали.

Электроны достаточно прочно удерживаются ядром, поэтому для их возбуждения требуются большие энергии и, следовательно, электромагнитное излучение, имеющее малые длины волн (120–800нм).

В УФ-области поглощают почти все органические вещества. Длины волн менее 190нм (дальняя, или вакуумная, область УФ-спектра) малопригодны для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха – кислород и азот.

Как известно, электроны в атомах и молекулах занимают орбитали со строго определенной энергией. Уровень энергии атомных орбиталей определяется соответствующим набором квантовых чисел. Молекулярные орбитали могут рассматриваться как линейные комбинации атомных. Такая комбинация дает связывающую орбиталь ($\uparrow\downarrow$, электроны с антипараллельными спинами, нор-

мальное состояние) и разрыхляющую орбиталь ($\uparrow\uparrow$, электроны с параллельными спинами, возбужденное состояние). В обычных органических молекулах присутствуют электроны σ - и π -связей, а так же электроны неподеленных пар гетероатомов - n -электроны. Известно, что наибольшая энергия кванта необходима для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т.е. для возбуждения электронов наиболее прочной σ -связи нужны кванты света с минимальной длиной волны.

Энергия переходов $\pi \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ меньше, и, следовательно, длина волны света, возбуждающего такой переход, соответственно больше. Энергия n -уровня электронов выше энергии π -уровней, поэтому возбуждение вызывается квантами света еще большей длины волны. Практическое значение имеют переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора. Исключение составляют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ изолированных двойных связей $C=C$ и $C=N$ ($\lambda_{\text{макс.}}$ 160-180 нм). Для изолированных кратных связей в используемой для измерений интервале проявляется только переход карбонильной группы $C=O$ ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 270$ нм).

Группировки, вызывающие избирательное поглощение электронного колебания в УФ-области, называют хромофорами. Основными хромофорами, дающими максимум поглощения в области 200-800 нм, являются системы сопряженных двойных связей. При взаимодействии двух π -орбиталей, соответствующих изолированным двойным связям, образуются две новые орбитали: связывающая ($\pi+\pi$) и разрыхляющая ($\pi-\pi$). Две орбитали соответствуют также возбужденному состоянию.

Следовательно, для возбуждения электронов сопряженной системы, т.е. для осуществления перехода с высшей заполненной ($\pi-\pi$) на низшую вакантную ($\pi^*+\pi^*$) орбиталь, требуется меньшая энергия, чем для возбуждения электронов изолированных двойной связей ($\pi \rightarrow \pi^*$), так что сопряженные двойные связи будут поглощать кванты света с большей длиной волны, чем изолированные двойные связи. С ростом числа сопряженных двойных связей энергия, необходимая для возбуждения электронов, будет уменьшаться, и поглощение света будет наблюдаться при больших длинах волн. В ароматических системах переход электрона в возбужденное состояние осуществляется также при меньшей затрате энергии, чем в случае изолированной двойной связи. Таким образом,

основными хромофорами в УФ-спектроскопии являются сопряженные $C=C$ – связи, карбонильная группа $C=O$ системы $C=C - C=O$, ароматическое ядро.

УФ-спектр органического вещества характеристичен, так как поглощение определяется только собственно хромофором и его ближайшим окружением, т.е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково как в исключительно простых, так и в самых сложных молекулах. В зависимости от непосредственного окружения одной и той же хромофорной группировки положение максимума поглощения в УФ-спектрах различных соединений может несколько изменяться. Сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть батохромным сдвигом, а сдвиг в сторону более коротких волн – гипсохромным.

Интенсивность поглощения в спектре связана с вероятностью данного типа электронного перехода. Однако далеко не все переходы, формально кажущиеся возможными, осуществляются в действительности. Существуют так называемые правила отбора, определяющие разрешенные и запрещенные переходы. Эти правила учитывают в основном симметрию молекулы, а также электронную симметрию основного и возбужденного состояний; запрещены переходы, при которых происходит изменение спина электрона. Интенсивность поглощения, соответствующего разрешенным переходам, обычно высока, молярный коэффициент погашения достигает тысяч, а иногда и сотен тысяч единиц, тогда как для запрещенных переходов его значение составляет, десятки, реже – сотни единиц.

Существуют приборы для исследований в интервале длин волн 120–190 нм с вакуумными камерами, однако они сложны и редко используются в обычной лабораторной практике. Для длин волн более 200 нм воздух прозрачен, что делает ближнюю ультрафиолетовую и видимую области спектра (190–800 нм) удобными для измерений. В том же интервале прозрачен кварц, который в УФ-спектроскопии применяется как оптический материал для изготовления призм и кювет. Приборы для получения спектров поглощения в этой области просты и доступны. Необходимые для исследования количества вещества невелики – около 0,1 мг. В связи с этим УФ-спектроскопия в настоящее время является одним из наиболее распространенных физико-химических методов исследования органических соединений.

2.4. Комбинационное рассеяние света

Явление комбинационного рассеяния света было открыто советскими физиками Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом (1928г.) и одновременно индийским физиком Раманом.

Если вещество освещать монохроматическим излучением с волновым числом ω_0 , то оказывается, что спектр рассеянного веществом излучения содержит помимо линии с волновым числом ω_0 также линии с волновыми числами ω_i' , причем

$$\omega_i' = \omega_0 \pm \omega_i,$$

где ω_i – волновое число, соответствующее определенному колебанию ядер атомов в молекуле рассеивающего вещества.

Таким образом, дополнительные линии в спектре рассеяния располагаются симметрично по отношению к возбуждающей линии с волновым числом ω_0 .

Дополнительные линии с волновыми числами, меньшими ω_0 , т.е.

$$\omega_{is}' = \omega_0 - \omega_i,$$

называются стоксовыми линиями, линии с волновыми числами, большими ω_0 ,

$$\omega_{ia}' = \omega_0 + \omega_i$$

– антистоксовыми. Стоксовы линии более интенсивны, чем антистоксовы, многие из последних на спектрограммах не выходят.

Явление комбинационного рассеяния света теоретически объясняется тем, что частоты, содержащиеся в излучении молекулы, определяются частотами, с которыми колеблется электрический момент молекулы μ . Электрический вектор E светового луча с волновым числом ω_0 , падающего на вещество, изменяется в каждой точке вдоль этого луча во времени по закону

$$E = E_0 \cdot \cos 2\pi \cdot c \cdot \omega_0 \cdot t,$$

где c – скорость света, E_0 – амплитуда вектора напряженности электрического поля.

Одновременно атомы в молекуле рассеивающего вещества совершают малые колебания с волновыми числами $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$, где n – число колебательных степеней свободы, равное $3N - 6$ для пространственных молекул и $3N - 5$ для линейных, где N число атомов в молекуле. Полный дипольный момент μ будет равен:

$$\mu = \mu_0 + \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi \cdot c \cdot \omega_0 \cdot t + \cos 2\pi \cdot c \cdot \omega_1 \cdot t + \cos 2\pi \cdot c \cdot \omega_0 \cdot t \cdot \cos 2\pi \cdot c \cdot \omega_1' \cdot t$$

Первый член в этом выражении не меняется со временем, второй член изменяется с частотой ω_0 и соответствует несмещенному излучению рассеяния, так называемому релеевскому рассеянию, т.е. рассеянию возбуждающей линии с волновым числом ω_0 , третий член дает инфракрасное излучение с частотами ω_i – собственный спектр молекулы в инфракрасной области и, наконец, последний член дает рассеянное излучение с частотами $\omega_i' = \omega_0 \pm \omega_i$, т.е. комбинационное рассеяние.

Изучение спектров комбинационного рассеяния позволяет получить важные параметры молекул – волновые числа ω_i собственных колебаний молекулы.

Знание волновых чисел отдельных комбинаций молекулы чрезвычайно важно, т.к. оно позволяет определить набор колебательных энергетических уровней молекулы, т.е. выражение для колебательной энергии E_k .

Кроме того, знание волновых чисел собственных колебаний молекулы позволяет вычислить ряд важных термодинамических величин, характеризующих вещество в стандартном состоянии идеального газа и, прежде всего, колебательную сумму состояний

Через колебательную сумму состояний могут быть выражены некоторые важные термодинамические величины (для указанного стандартного состояния вещества), такие, например, как колебательная часть энтропии.

Проходя через вещество, часть света рассеивается, т.е. изменяет направление. В процессе комбинационного рассеяния изменяется также частота света. При пропускании через вещество монохроматического излучения с частотой ν_0 , обладающего относительно большой энергией, часть энергии этого кванта может быть израсходована на переход молекулы из основного колебательного состояния в возбужденное. В этом случае при испускании молекулой излучения (в процессе рассеяния) возникает квант с меньшей энергией и меньшей частотой ν_i , причем разность $\nu_0 - \nu_i = \Delta\nu(\text{см}^{-1})$ не зависит от энергии возбуждающего колебания, т.е. частоты возбуждающей линии, а определяется только изменением колебательных уровней. Несмотря на то, что эффект проявляется в малой степени (всего около 10^{-7} от общей интенсивности рассеянного света), колебания меньших частот могут быть зарегистрированы в направлении, перпендикулярном к пути возбуждающего луча.

Метод СКР позволяет исследовать не только различные классы органических соединений, но и кристаллическую структуру различных неорганических соединений и некоторых газов. Новые возможности этого метода появились в связи с использованием лазерных источников света.

3. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Сущность метода может быть изложена в виде следующей схемы.

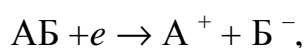
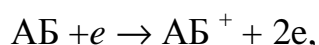
1. Превращение нейтральных частиц – атомов или молекул в заряженные частицы – ионы.

2. Разделение образовавшихся ионов в пространстве в соответствии с их массой посредством электрического или магнитного поля.

3. Измерение электрического тока, образуемого направленно движущимися ионами, по которому можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества, как на качественном, так и на количественном уровне.

Существует много способов сообщить заряд нейтральной частице. В зависимости от задач исследования, а также от устойчивости частицы используют тот или иной способ ионизации. Электронный удар является одним из наиболее распространенных и заключается в столкновении атомов и молекул с электронами, что приводит к образованию ионов с зарядами q_i .

Рассмотрим нейтральную молекулу типа АБ. При электронном ударе возможно протекание различных процессов:



Разделение фактически осуществляется не по массе, а по отношению массы иона m к его заряду q (m/q). Существует много способов пространственного разделения ионов.

В некоторых случаях молекулы исследуемого вещества термически нестабильны. Это означает, что если нагревать твердый или жидкий образец для получения пара, то испарение будет сопровождаться термодеструкцией молекул, что приведет к искажению информации об изначальном составе образца. Кроме того, при электронном ударе не всегда образуется молекулярный ион, что значительно затрудняет определение брутто-формулы молекулы. Поэтому при ис-

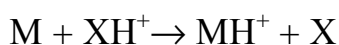
следовании органических и особенно биологических молекул иногда приходится использовать более мягкие, чем электронный удар, методы ионизации и/или отличные от нагрева методы получения свободных молекул исследуемого вещества, то есть перевода молекул в газовую фазу. Рассмотрим некоторые из них.

Метод лазерной десорбции заключается в том, что импульсный лазерный пучок облучает поверхность образца. При этом, избегая нагрева, удается заставить часть молекул перейти в газовую фазу. Включаемый с небольшой задержкой электронный луч ионизирует вырванные молекулы, и полученные ионы вытягиваются электрическим полем в масс-анализатор. Следует отметить, что, меняя интенсивность лазерного луча, можно тем самым варьировать глубину проникновения вглубь образца, особенно слоистого, а также изменять характер фрагментационных процессов.

В некоторых случаях, особенно при изучении полимерных и биологических молекул, приходится растворять вещество в относительно инертных растворителях, таких, как глицерин, тиоглицерин. Образующая матрица бомбардируется потоком быстрых атомов инертного газа, что приводит к вырыванию из матрицы молекулярных и фрагментарных ионов исследуемого вещества, которые затем разделяются по массе. В этом состоит метод бомбардировки быстрыми атомами, объединяющий "мягкое" испарение и "мягкую" ионизацию.

Кроме перечисленных приемов известны также полевая десорбция и полевая ионизация, в которых используется электрическое поле высокой напряженности порядка 10^8 В/см, под действием которого исследуемое вещество в виде молекул или ионов отрывается от образца.

Еще одним мягким способом ионизации является так называемая химическая ионизация. Суть ее заключается в том, что с помощью обычного электронного удара ионизируют не исследуемый газ, а газ-реагент (метан, изобутан, аммиак). Образовавшиеся ионы-реагенты при столкновении с исследуемыми молекулами охотно их ионизируют. Последующие реакции между положительно заряженными ионами-реагентами XH^+ и молекулами M образца идут в основном по пути протонирования:



При таком способе ионизации образующийся ион состава MH^+ несет информацию о брутто-формуле исследуемой молекулы, ионизация которой другими способами приводит к образованию только осколочных ионов.

При достаточно высоких температурах может происходить термическая ионизация молекул, когда вещество переходит в газовую фазу частично в виде ионов, как положительных, так и отрицательных. Образование ионов в данном случае происходит за счет тепловой энергии, которой обладают молекулы при высоких температурах. Газовая фаза в этом случае представляет смесь нейтральных частиц (атомов и молекул) и заряженных (ионов), и в газовой фазе может устанавливаться ион-молекулярное равновесие. Изучение констант ион-молекулярного равновесия позволяет определять величины сродства к электрону и потенциалы ионизации молекул, энергии разрыва химических связей и энергии образования ионов. Следует отметить, однако, что концентрация ионов, образующихся при термической ионизации, на три-пять порядков ниже концентрации нейтральных частиц.

В магнитном масс-спектрометре ионы разделяются под действием магнитного поля с ионизацией посредством электронного удара. При этом прежде всего в масс-спектрометре необходимо создание высокого вакуума. Давление остаточного газа в приборе обычно составляет около 10^{-7} - 10^{-10} мм рт.ст. Нейтральные молекулы исследуемого газа поступают в область камеры ионизации, где подвергаются столкновению с ионизирующими электронами. При этом часть молекул (около 0,1%) превращается в ионы по схемам, приведенным выше. Электрическое поле, образованное ускоряющей разностью потенциалов $U_{\text{уск}}$, сообщает ионам кинетическую энергию. Таким образом, изменяя либо $U_{\text{уск}}$, либо B (напряженность магнитного поля), можно заставлять двигаться по окружности радиуса R_d , на линии которой находится щель входа в детектор, ионы той или другой массы или величины заряда. Записывая зависимость ионного тока от m/q , получают набор пиков, называемый масс-спектром.

Еще один способ разделить ионы по массам – создать кратковременный импульс постоянного электрического поля. Приобретая скорость, ионы долетают до коллектора за время t . Таким образом, из-за различия в массах ионы приобретают различные скорости, обратно пропорциональные \sqrt{m} . Образуется ионный "пакет", в голове которого летят легкие ионы, тогда как тяжелые его замыкают, и, следовательно, ионы достигают коллектора в разные моменты времени. В этом состоит принцип разделения ионов по массам во времяпролетном масс-спектрометре, главными преимуществами которого являются практи-

чески неограниченный диапазон масс и очень быстрое время регистрации масс-спектра порядка 10^{-3} с.

В масс-спектрометрах ион-циклотронного резонанса ион движется под действием сразу двух полей: сильного постоянного магнитного и переменного электрического. Под действием магнитного поля ион движется по окружности с циклической частотой $\dot{\omega}_B$, определяемой массой иона и магнитной индукцией. Электрическое поле изменяется с циклической частотой $\dot{\omega}_E$ по закону

$$E = E_0 \cos \dot{\omega}_E t$$

При равенстве частот $\dot{\omega}_E$ и $\dot{\omega}_B$ (последняя зависит от массы иона) наступает резонанс, проявляющийся в заметном поглощении энергии электрического поля. Такой масс-спектрометр чрезвычайно компактен (ячейка некоторых разновидностей не превышает размера кусочка сахара), имеет очень высокие чувствительность, разрешающую способность и диапазон масс. Интересно отметить, что ионы в ячейке могут удерживаться на своих круговых орбитах по несколько десятков часов. Отрицательные ионы, которые также могут образовываться в процессе ионизации, вращаются в ячейке в противоположном направлении и также будут регистрироваться в масс-спектре при частоте электрического поля, соответствующей их массе.

С помощью масс-спектрометрии можно решать следующие задачи:

1. Определять изотопный состав элементов и массовых чисел новых элементов. Масс-спектрометрический метод позволяет также идентифицировать и определять изотопный состав ядер, образующихся в результате ядерных реакций и бомбардировки ядер быстрыми частицами в ускорителях.

2. Разделять изотопы. То обстоятельство, что в масс-анализаторе ионы разделяются в пространстве в зависимости от их массы m (при равном заряде q), используется для разделения изотопов одного и того же элемента по массе. Это позволяет производить обогащение вещества требуемым изотопом. Масс-сепараторы для обогащения изотопов в промышленном масштабе существовали уже в первой половине 50-х годов XX столетия.

3. Точно определять массу вещества и осуществлять идентификацию веществ. В этом случае существуют две тесно связанные проблемы, решаемые масс-спектрометрией. Прежде всего, в физике и химии как правило используются приближенные, то есть целочисленные, массы изотопов химических элементов – так называемые массовые числа. Но, как известно, на самом деле массы атомов отно-

сительно эталона, в качестве которого выбран изотоп углерода ${}^6\text{C}^{12}$, являются не вполне целочисленными, что связано, прежде всего, с отличием массы протона от массы нейтрона, а также существованием так называемого дефекта массы ядра. Последний проявляется в несоответствии массы ядра сумме масс элементарных частиц нуклонов, из которых данное ядро образуется. Измеренные масс-спектрометрией точные значения масс изотопов используются для определения характеристик ядерных процессов – энергии распада ядер, сечения захвата.

Ионы, имеющие различную химическую формулу, могут тем не менее обладать одинаковой молекулярной массой. Например, ион CO^+ совпадает по массе с ионом молекулы азота – 28 а.е.м. Поэтому при анализе атмосферного воздуха могут возникнуть некоторые трудности при идентификации. Решение проблемы в том, что их массы являются одинаковыми лишь приближенно. Точные же значения масс составляют 27,994 а.е.м. для CO и 28,006 для N_2 . Чтобы почувствовать такие небольшие различия в массах порядка 0,01 а.е.м., требуются масс-спектрометры с высокой разрешающей способностью, то есть способностью видеть пики с близкими значениями масс, не слившимися в один пик, а получающимися отдельно. Современные приборы позволяют различать ионы, массы которых отличаются на очень малую величину. Так, с помощью масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса можно отдельно видеть пики ионов Cl^+ и Cl , отличающихся всего на массу двух электронов.

4. Определять период полураспада изотопов и определять геологический возраст различных материалов. Изучая изменение относительной распространенности изотопов одного и того же элемента, наблюдающейся вследствие естественного радиоактивного распада, определяют важную временную характеристику процесса – период полураспада. При этом масс-спектрометрия позволяет также отслеживать пути распада.

Не менее, а в геологическом отношении даже более важное значение имеет обратное применение описанной выше возможности метода – определение геологического возраста путем расчета больших временных интервалов из измерений распространенности изотопов в образцах горных пород, предметов археологических раскопок и т.д.

5. Определение состава вещества – качественный и количественный анализ. Определение структуры молекулы и энергетических характеристик. Все большее применение находит масс-спектрометрия в химии, особенно органической, а также

в биологии. Метод предоставляет информацию о том, какое вещество или смесь каких веществ представляет собой исследуемый образец (качественный анализ) и какова концентрация веществ в смеси (количественный анализ). В ходе анализа иногда также представляется возможным выяснить, какие фрагменты и в какой последовательности образуют молекулу исследуемого вещества.

6. Масс-спектрометрические измерения позволяют также определять такие термодинамические характеристики, как константы равновесия, энтальпии и энтропии химических реакций, энтальпии образования газообразных веществ.

Одним из наиболее эффективных применений масс-спектрометрии в химическом анализе смесей явилась разработка метода, объединяющего два мощнейших аналитических инструмента – хроматографию и масс-спектрометрию, что привело к созданию хромато-масс-спектрометрии. В этом методе образец (исследуемая газовая смесь) смешивается с газом-носителем (обычно гелий) на входе в хроматограф. Смесь проходит через длинную капиллярную хроматографическую колонку. Скорость диффузии компонентов смеси сильно зависит от химической природы каждого из них, вследствие чего происходит разделение смеси. Образующиеся на выходе хроматографа порции разделенных компонентов смеси поступают последовательно одна за другой в масс-спектрометр. Таким образом, получается набор масс-спектров, каждый из которых соответствует индивидуальному компоненту смеси. Использование вместо газового хроматографа жидкостного позволило изучать не только газовые, но и жидкие смеси. Метод жидкостной хромато-масс-спектрометрии широко используется для анализа нефти и других сложных органических смесей.

Масс-спектрометрия в настоящее время является одним из наиболее информативных, чувствительных и надежных аналитических методов. Совершенствование техники позволило создать приборы, способные исследовать молекулы с огромными массами порядка 100 000 а.е.м. и выше, что, несомненно, открывает широкие возможности для изучения таких сложных биологических молекул, как белки, а также длинноцепочечные органические полимеры. Масс-спектрометрия способна обнаруживать примеси на уровне 0,0001% и ниже, что актуально при контроле синтеза высокочистых веществ, например в микроэлектронике. Компактность некоторых типов масс-спектрометров и вакуумные условия работы предопределили их широкое применение для анализа образцов в космическом пространстве.

4. РЕФРАКТОМЕТРИЯ – КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ

Интенсивное развитие рефрактометрии как инструментального метода химических исследований началось со второй половины XIX века, когда одной из центральных проблем химии стало выяснение зависимости свойств веществ от их состава и строения, а быстро растущая химическая промышленность требовала разработки удобных и простых методов технического анализа.

В России значение рефрактометрии как средства химического анализа было оценено еще в прошлом веке, одним из первых пропагандистов применения рефрактометрии выступил профессор Харьковского университета Н.Д. Пильчиков.

Особая роль рефрактометрии в производстве оптического стекла предопределила то внимание, которое уделялось ей при создании оптической промышленности России. Одной из первых проблем Государственного оптического института было систематическое исследование свойств оптических материалов. В связи с этим тщательно изучались и совершенствовались различные способы точных измерений показателей преломления и их термических коэффициентов. Для производственного контроля оптических стекол, измерения их дисперсии в крайних областях спектра и в пределах полос поглощения были созданы уникальные установки и разработаны оригинальные конструкции специальных приборов.

Широкому распространению рефрактометрии способствовало исключительно ценное совмещение высокой точности, технической простоты и доступности.

Показатель преломления принадлежит к числу немногих физических констант, которые можно измерить с очень высокой точностью и небольшой затратой времени, располагая лишь малым количеством вещества. Измерение показателя преломления дает возможность непосредственно установить концентрацию двухкомпонентных растворов. Для этого используются эмпирические расчетные формулы и графики. Сочетание рефрактометрических измерений с определением других физических свойств или с химической обработкой исследуемого вещества позволяет анализировать тройные и более сложные смеси и определять, таким образом, состав многих важных промышленных продуктов и биологических объектов.

Кроме самого показателя преломления, в химии используется ряд более сложных функций, к которым относят различные виды формул удельной и мо-

лекулярной рефракции. Каждая из этих величин имеет свои особенности, которые должны учитываться при ее практическом использовании. Так, рефрактометрический анализ двойных систем основывается на употреблении показателя преломления, а применение для этой цели рефракционной дисперсии или удельной рефракции практически бесполезно. В тоже время дисперсия и удельная рефракция с успехом используются в анализе сложных углеводородных смесей, где измерение одного только показателя преломления недостаточно. Показатель преломления служит важным критерием чистоты вещества, но молекулярная рефракция и дисперсия для этой цели мало пригодны. Однако для рефрактометрического определения строения органических соединений именно эти последние константы очень удобны.

Молекулярная рефракция непосредственно связана с поляризуемостью ионов и молекул, то есть со способностью их электронных оболочек деформироваться во внешнем электрическом поле или электрическом поле других ионов и молекул. Деформируемость электронных оболочек, а, следовательно, и молекулярная рефракция являются важным критерием, характеризующим многие физические и химические свойства вещества.

У органических соединений обнаруживается закономерное изменение молекулярной рефракции и дисперсии в зависимости от состава и строения в пределах гомологических рядов. Эти закономерности позволяют использовать рефрактометрию для классификации и определения строения органических соединений.

Благодаря простоте и доступности рефрактометрические методы сохранили свое значение в химии до настоящего времени, несмотря на бурное развитие молекулярной спектроскопии, и других физических методов определения строения органических соединений. Но следует учитывать, что применение рефрактометрических методов оправдывается лишь в тех случаях, когда они дают не только наиболее простое, но и достаточно обоснованное однозначное решение поставленной задачи.

4.1. Молекулярная рефракция и поляризуемость молекул

Практически все методы исследования поляризуемости основаны на изменении характеристик света при его взаимодействии с веществом. Предельный случай – постоянное электрическое поле.

Действующее на молекулу внутреннее локальное поле F не тождественно внешнему полю E , налагаемому на диэлектрик. Для вычисления его обычно используется модель Лорентца. Согласно этой модели

$$F = (\epsilon + 2) \cdot E / 3,$$

где ϵ - диэлектрическая постоянная (проницаемость).

Сумма дипольных моментов, индуцированных в каждой из N_1 молекул, содержащихся в единице объема, есть поляризация вещества

$$P = N_1 \cdot \alpha \cdot F = N_1 \cdot \alpha \cdot E \cdot (\epsilon + 2) / 3,$$

где α - поляризуемость.

Мольная поляризация ($\text{см}^3/\text{моль}$) описывается уравнением Клаузиуса-Моссотти

$$P = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) \cdot M / \rho = 2.52 \cdot 10^{24} \cdot \alpha,$$

в системе СИ ($\text{Ф} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$)

$$P = N \cdot \alpha / 3 \cdot \epsilon_0 = 2.52 \cdot 10^{37} \cdot \alpha$$

В случае переменного электрического поля, в том числе поля световой волны, проявляются различные составляющие поляризации, обусловленные сдвигом электронов и ядер атомов, в зависимости от частоты.

Для неполярных диэлектриков согласно теории Максвелла $\epsilon = n^2$, поэтому при соответствующей замене получают уравнение молекулярной рефракции Лорентца - Лоренца

$$R = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \cdot M / \rho = 4/3 \cdot \pi \cdot N \cdot \alpha,$$

где n - показатель преломления; ρ - плотность; N - число Авогадро.

Аналогичным уравнением может быть описана удельная рефракция

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2) \cdot 1/\rho = 4/3 \cdot \pi \cdot N_1 \cdot \alpha.$$

Молекулярная рефракция представляет собой поляризацию одного моля вещества в электрическом поле световой волны определенной длины. Таков физический смысл молекулярной рефракции.

При экстраполяции к бесконечной длине волны получается электронная поляризация P_e :

$$P_e = P_\infty = (n_\infty^2 - 1) / (n_\infty^2 + 2) \cdot M / \rho = 4/3 \cdot N \cdot \alpha_e$$

Вычисление из молекулярной рефракции – единственный практически используемый метод нахождения средней поляризуемости α , см^3 . Подстановка численных значений постоянных дает

$$\alpha = 0.3964 \cdot 10^{24} \cdot R_\infty.$$

Экспериментальное определение молекулярной рефракции включает измерения показателя преломления и плотности.

Важнейшим свойством молекулярной рефракции является ее аддитивность. Возможность априорного расчета величины рефракции по инкрементам соответствующих атомов и связей позволяет в ряде случаев безошибочно идентифицировать химическое соединение, а так же изучать по величинам отклонения эксперимента от расчета возникающие внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Рефракция смеси аддитивна – удельная рефракция по массовым долям компонентов ω , молекулярная – по мольным долям x , что позволяет вычислять рефракции веществ из данных для растворов. Если обозначить параметры растворителя индексом 1, растворенного вещества – 2, раствора – 1,2, то получим

$$R_2 = 1/f_2 \cdot [(n_{1,2}^2 - 1)/(n_{1,2}^2 + 2) \cdot (M_2 f_2 + M_1(1 - f_2)) / \rho_{1,2} - R_1 \cdot (1 - f_2)] .$$

При выражении концентрации в молях на 1 литр (С) имеем

$$R_2 = (n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2) (M_2/\rho_1 - 1000/C(\rho_{1,2} - \rho_1)/\rho_1) + 1000/C((n_{1,2}^2 - 1)/(n_{1,2}^2 + 2) - (n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2)).$$

Наилучшие результаты дает графическая или аналитическая экстраполяция рефракции или показателей преломления и плотностей растворов к бесконечному разбавлению. Если концентрационные зависимости последних выражены уравнениями

$$\rho_{1,2} = \rho_1 \cdot (1 + \beta \cdot \omega_1),$$

$$n_{1,2} = n_1 \cdot (1 + \gamma \cdot \omega_2),$$

то удельная рефракция

$$\infty R_2 = R_1(1 - \beta) + 3n_1^2 \gamma / \rho_1 (n_1^2 + 2)^2.$$

При проведении измерений в растворах необходимо выполнение некоторых условий эксперимента, в частности, использование максимально возможных концентраций анализируемого вещества.

4.1.1. Вычисление величин поляризуемости атомов и молекул из рефрактометрических данных. Беттхер на основании модели Онзагера получил уравнение молекулярной рефракции в виде

$$R = 4/3\pi N \alpha 9n^2 / \{(n^2 + 2)[(2n^2 + 1) - \alpha/r^3(2n^2 - 2)]\},$$

где r - радиус молекулы.

Это уравнение позволяет одновременно определять поляризуемость и размеры молекул.

Широкое распространение получил приближенный расчет атомной поляризуемости, как определенной доли электронной поляризуемости или молекулярной рефракции: $P_a = kP_e$, где коэффициент k равен 0.1 или 0.05.

4.1.2. Аддитивный характер молекулярной рефракции и поляризуемости.

Основой, на которой строится применение поляризуемости для установления химического строения, распределения электронов и характера внутримолекулярных взаимодействий, конфигурации и конформации молекул, стала идея аддитивности молекулярных величин. Согласно принципу аддитивности каждому структурному фрагменту – химической связи, атому, группе атомов или даже отдельным электронным парам – приписывается определенное значение рассматриваемого параметра. Молекулярная величина представляется в виде суммы по этим структурным фрагментам. Любая молекула есть система атомов или связей, взаимодействующих между собой. Строгая аддитивность предполагает неизменность параметров каждого структурного фрагмента при переходе от одной содержащей его молекулы к другой. Любые взаимодействия приводят к изменению свойств атомов и связей или к появлению дополнительных вкладов в молекулярные величины. Другими словами, аддитивное значение свойства, приписываемое каждому атому, зависит не только от его природы, но и от окружения в молекуле. Поэтому ни одно физическое свойство не может быть строго аддитивным. В такой ситуации способ использования принципа аддитивности должен быть приведен в соответствие с определенными заданными условиями.

К настоящему времени в разработке и применении аддитивных схем поляризуемости наметились две основные тенденции. С одной стороны, зависимость параметров поляризуемости атомов или связей от их окружения заставляет конкретизировать аддитивную схему, вводя, например, инкременты для атомов какого-либо элемента в различных валентных состояниях или различных типах связей; далее учитывается уже характер замещения у соседнего атома и т.д. В пределе такой подход приводит к набору поляризуемостей каждого фрагмента или же к вычислению средних поляризуемостей и анизотропий больших структурных единиц, своего рода «субмолекул», которые автоматически учитывают взаимодействия внутри них.

Вторая тенденция заключается в использовании некоторой аддитивной схемы и рассмотрении всех отклонений от нее как проявлений взаимодействий.

Первый подход считается более приемлемым при исследовании пространственной структуры молекул, когда выявление эффектов взаимного влияния не существенно.

Второй подход используется главным образом при анализе электронного строения жестких молекул.

В 1856 г. Бертло указал, что между молекулярными рефракциями соседних членов гомологического ряда имеется простое соотношение:

$$R_{n-1} - R_n = \text{const} = R_{\text{CH}_2}$$

В соответствии с этим уравнением молекулярную рефракцию n -го члена гомологического ряда можно рассматривать как сумму молекулярных рефракций первого члена и $n-1$ групп CH_2 :

$$R_n = R_1 + (n-1) \cdot R_{\text{CH}_2},$$

где n – порядковый номер члена гомологического ряда.

В химии используются две схемы расчета молекулярной рефракции – по атомам и по связям, входящим в состав исследуемого соединения.

Согласно первой схеме, молекулярная рефракция для некоторых групп соединений, зависит только от природы и числа атомов в молекуле, и может быть вычислена суммированием характерных для данного элемента атомных рефракций:

$$R(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_g) = n \cdot R_{\text{C}} + m \cdot R_{\text{H}} + p \cdot R_{\text{O}} + g \cdot R_{\text{X}},$$

где $R(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_g)$ – молекулярная рефракция соединения состава $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_g$; R_{C} , R_{H} и т.д. – атомные рефракции углерода, водорода и других элементов.

Во втором случае молекулярная рефракция рассчитывается по связям. Использование этой схемы расчета способствовало установлению влияния природы связей на молекулярную рефракцию, имевшее большое значение, т.к. открывало возможность использования молекулярной рефракции для определения строения органических веществ. Было показано, что на величине молекулярной рефракции отражается также характер связей других элементов. Кроме природы образующих связь атомов и кратности связи, было доказано влияние на молекулярную рефракцию напряженных циклов и выведены особые инкременты для трехчленного, а затем и четырехчленного углеродных колец.

В сложных функциональных группах с многовалентными элементами ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}_3$, $-\text{SO}_3$ и т.д.) невозможно строго определить атомные рефракции без условных допущений, поэтому стали употребляться групповые рефракции радикалов.

Впоследствии было выяснено, что значения молекулярной рефракции определяются главным образом числом и свойствами высших (валентных) электронов, участвующих в образовании химических связей, кроме того, решающую роль играет природа химических связей. В связи с этим Штайгер (1920 г.), а затем Фаянс и Клорр предложили рассматривать молекулярную рефракцию как сумму рефракций связей. Например, для CH_4 :

$$\begin{aligned}R_{\text{CH}_4} &= R_{\text{C}} + 4R_{\text{H}} = 4R_{\text{C-H}} \\R_{\text{C-H}} &= R_{\text{H}} + 1/4 \cdot R_{\text{C}} \\R_{\text{CH}_2} &= R_{\text{C}} + 2 \cdot R_{\text{H}} = R_{\text{C-C}} + 2 \cdot R_{\text{C-H}} \\R_{\text{C-C}} &= 1/2 \cdot R_{\text{C}}\end{aligned}$$

Способ расчета по рефракциям связей является более последовательным, простым и точным. В химии используются и рефракции связей и атомные рефракции.

4.2. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на значение инкрементов атомных поляризуемостей

Взаимодействие есть неотъемлемое свойство любой молекулярной системы. Свидетельством и мерой его является отклонение аддитивных значений от экспериментально определенных.

Сверхаддитивный вклад, как правило, объясняют взаимодействием заместителей без отнесения его к отдельным структурным фрагментам:

$$\alpha(\text{C}_n\text{H}_m\text{XY}) = \alpha(\text{C}_n\text{H}_m) + \alpha(\text{X}) + \alpha(\text{Y}) + \Delta\alpha(\text{X}, \text{Y}),$$

или же изменением параметров каждого заместителя:

$$\alpha(\text{C}_n\text{H}_m\text{XY}) = \alpha(\text{C}_n\text{H}_m) + \alpha(\text{X}) + \alpha(\text{Y}) + \Delta\alpha(\text{X}) + \Delta\alpha(\text{Y}).$$

Если методика анализа связана с изменением одного из фрагментов (X), группировка Y выступает как заместитель, обуславливающий неаддитивность:

$$\alpha(\text{C}_n\text{H}_m\text{XY}) = \alpha(\text{C}_n\text{H}_m) + \alpha(\text{X}) + \alpha(\text{Y}) + \Delta\alpha(\text{Y}).$$

Анализ внутримолекулярных взаимодействий допускает различные подходы: формальный, типичным примером которого являются аддитивные схемы поляризуемости с учетом окружения; использующий физические модели, обычно электростатические; квантовый на аддитивном уровне электронов и ядер атомов.

Основу современной теории взаимного влияния атомов составляют представления об электронных смещениях. Они подразделяются на статистические, динамические (последние обычно связывают с поляризуемостью), а также на происходящие с сохранением принадлежности электронных пар (I – индуктив-

ное взаимодействие) и с делокализацией (M – эффект сопряжения). Рассмотрим влияние эффекта сопряжения на поляризуемость молекул.

Обычно результаты расчетов по аддитивной схеме не совпадают точно с экспериментальными величинами. Если экспериментальные значения оказываются выше расчетных, разницу называют экзальтацией молекулярной рефракции (EM), если ниже – депрессией.

Хорошо известно значительное повышение молекулярной рефракции по сравнению с вычисленной по аддитивной схеме для 1,3-диенов и их аналогов:

$$EM = R_{\text{эксп.}} - R_{\text{адд.}}$$

Безусловно, точные значения экзальтаций зависят от используемой аддитивной схемы. Систематическое исследование в ряду углеводородов на основе аддитивной схемы, учитывающей взаимодействия, проведено Зайцевым. Значения экзальтаций некоторых типичных сопряженных систем приведены в таблице 2.

Таблица 2

Экзальтации рефракции некоторых сопряженных молекул

Формула или название вещества	Величина экзальтации
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.87
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2.15
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.04
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	2.10
$\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	0.77
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$	1.80
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2.06
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	5.50
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	2.46
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	7.90
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	8.10
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_5$	26.2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	0.62
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	1.36
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	0.31
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	0.82
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	6.40
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6(\text{CH}_3)_4-\text{NO}_2$	-3.00
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	9.00
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$	3.30
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	7.70
Нафталин	2.55
Антрацен	9.20
Коронен	20

Введение метильной группы в концевое положение сопряженной системы несколько увеличивает ЕМ, в середину – уменьшает; последний факт связан с вторичным стерическим эффектом – нарушением компланарности молекулы. Чрезвычайно сильно зависит экзальтация от длины сопряженной системы; равным образом очень большие величины ЕМ свойственны конденсированным ароматическим углеводородам.

Рефракции молекул с полярным сопряжением α -, β -ненасыщенных карбонильных соединений, акрилонитрила и т.п. несколько ниже, чем диеновых углеводородов, что служит отражением общего правила обратной зависимости между полярностью и поляризуемостью. Соответственно, экзальтации, вызываемые гетерогенными заместителями, изменяются обратно их +М- или –М-эффектам. Молекулы с прямым полярным сопряжением имеют значительно повышенные поляризуемости, причем наблюдается вторичный стерический эффект при введении ортозаместителей.

Строгое обсуждение рефракций монозамещенных непредельных и ароматических соединений невозможно, поскольку неизвестно, в какой мере изменение поляризуемости связи Csp^2-X по сравнению с Csp^3-X обязано сопряжению, в какой – изменению природы химической связи.

4.3. Связь молекулярной рефракции с некоторыми физико-химическими величинами

4.3.1. Рефрактометрия при определении дипольных моментов. Один из важнейших способов определения дипольных моментов состоит в измерении диэлектрической проницаемости разбавленных растворов исследуемого вещества в неполярном растворителе и определении рефракции исследуемого вещества.

Расчет дипольного момента производится по формуле:

$$\mu = 0.01281 \cdot 10^{-18} \cdot \{ [((\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \cdot M/\rho) - R] \cdot T \}^{1/2},$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, R – молекулярная рефракция исследуемого вещества.

Для чистых жидких полярных веществ

$$\mu^2 = (9MkT/4\pi N_A \rho)(\epsilon - n^2)(2\epsilon - n^2)/\epsilon(n^2 + 2)^2$$

Для малополярных жидкостей при комнатной температуре

$$[9kTM(2\varepsilon-n^2)/(4\pi N_A\rho(n^2+2)\varepsilon)]^{1/2}\approx 1,10^{18}$$

$$\mu=10^{-18}(\varepsilon-n^2_D)^{1/2}$$

4.3.2. *Определение размеров молекул, атомов, ионов.* Теория диэлектриков Клаузиуса-Моссотти приводит к заключению, что поляризуемость равна кубу радиуса молекулы r : $\alpha = r^3$.

Так как объем сферы радиуса r равен $4\pi r^3/3$, то молекулярная рефракция Лорентца -Лоренца (для $\lambda=\infty$) должна быть равна истинному объему молекул в 1 моле вещества. По кинетической теории газов, объем молекулы связан с константой b в уравнение Ван-дер-Вальса; следовательно, между этой константой и молекулярной рефракцией должна быть простая связь:

$$R = b/4$$

Опытные данные показывают, что $R \approx b/4$. Более точно соблюдается пропорциональная зависимость между α и r :

$$\alpha = k \cdot r^3,$$

где k - коэффициент, постоянный в пределах некоторых групп веществ.

Пропорциональность молекулярной рефракции объему частиц оказалась ценной для определения радиусов ионов из постоянных кристаллических решеток.

Формула Лорентца – Лоренца устанавливает зависимость между размерами частиц и рефракцией через величину поляризуемости, связанной с размерами атомов, ионов, молекул. Иное решение этой задачи вытекает из современных, более точных, представлений о поляризации диэлектриков. Установленные Онзагером и Беттхером формулы содержат радиус частиц r в качестве независимого параметра, влияющего на соотношение между диэлектрической проницаемостью ε или показателем преломления n и поляризуемостью α . Таким образом, Онзагером и Беттхером было установлено, что можно вычислить радиус r по экспериментальным значениям показателей преломления и плотности растворов различной концентрации или индивидуальных соединений при различных температурах.

4.3.3. *Применение молекулярной рефракции для установления электронного строения органических соединений.* Определение молекулярной рефракции часто служит для проверки предварительных предположений о составе и строении исследуемых органических соединений и результатов химического

анализа. С этой целью экспериментальное значение молекулярной рефракции сравнивают с суммой соответствующих аддитивных констант (атомных рефракций, инкрементов или рефракций связей), вычисленной исходя из предлагаемой формулы.

Атомные рефракции или рефракции связей для подсчета аддитивной величины R заимствуют из имеющихся в литературе соответствующих таблиц. Совпадение экспериментальных значений R с вычисленными по одной из таблиц рассматриваются как подтверждение предполагаемого строения исследуемого вещества. При этом расхождения до 0.2-0.4 мл/моль относятся за счет возможных ошибок эксперимента и неточности самих аддитивных констант.

Если углеродный скелет исследуемого соединения не сильно разветвлен и имеется уверенность в отсутствии примесей, то можно принимать во внимание и меньшие расхождения экспериментальных и аддитивных величин R (порядка 0.1-0.2 мл/моль) и основывать на них более детальные выводы о строении изучаемого соединения.

Выбор между возможными изомерными структурами на основе R можно делать только в том случае, когда разница аддитивных значений для этих структур превышает указанные пределы возможных расхождений. Большие расхождения от вычисляемых значений (экзальтации) служат указанием на наличие в исследуемом соединении сопряженных кратных связей.

На основе экспериментальных данных начала XX в. Ауверс и Эйзенлор сделали вывод, что экзальтации молекулярной рефракции возрастают пропорционально молекулярной массе M . Исходя из этого, они предложили для характеристики сопряженных систем пользоваться удельными экзальтациями, представляющими собой экзальтации молекулярной рефракции, условно, отнесенные к молекулярной массе 100:

$$E\Sigma = 100EM/M$$

Численные значения $E\Sigma$ для некоторых простейших типов сопряженных систем приводятся в таблицах. Сравнивая эти "нормальные" (табличные) значения с экспериментальными величинами $E\Sigma$, можно делать выводы о строении ненасыщенной части молекулы.

В последнее время высказываются мнения о нецелесообразности применения удельных экзальтаций, поэтому для окончательного вывода требуются новые экспериментальные исследования. В то же время сопоставление экспери-

ментальных значений R с вычисленными весьма полезны для определения принадлежности исследуемого соединения к какому-либо из ранее изученных классов. При этом следует помнить, что аддитивная схема основывается на эмпирических соотношениях, поэтому измерения R и сравнение с аддитивными величинами являются косвенным методом определения строения и используются в органической химии преимущественно в качестве ценного классификационного признака.

Экзальтации молекулярной рефракции в определенных рядах соединений могут быть непосредственно сопоставлены с их структурой, например, с числом связей в сопряженной системе n , для полиненасыщенных алифатических соединений

$$EM_D = 1.260n - 1.62,$$

для ароматических

$$EM_D = 0.752n - 3.05$$

Установлена аналогичная зависимость между экзальтацией поляризуемости и длиной l сопряженной системы в дифенилполиенах:

$$\Delta\alpha = 11.3 \cdot l^3$$

Связь между отклонениями от аддитивности рефракций и электронными спектрами также нашла количественное выражение.

5. МЕТОД ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ В ХИМИИ

5.1. Общие представления о природе дипольного момента

Дипольный момент – важная молекулярная константа, характеризующая электрическую симметрию молекулы. Знание величины дипольного момента необходимо для изучения природы химической связи, оценки прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей, для квантово-химических расчетов. По величине дипольного момента можно судить об изомерии и конформации органических соединений, конфигурации координационных узлов комплексов, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле.

Величина электрического дипольного момента (μ) определяется соотношением: $\mu = q \cdot l$, где l – радиус-вектор, направленный от центра тяжести отрицательного электрического заряда к центру тяжести положительного заряда, при этом абсолютная величина каждого заряда равна q . В химической литера-

туре принято противоположное направление вектора дипольного момента, единица измерения – дебай, в системе единиц СИ $1 \text{ D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл м}$.

Причиной появления дипольного момента являются несколько факторов. В первую очередь – это различия в природе составляющих молекулу атомов. В простейшем случае для двухатомной молекулы $\mu = 0$, если она состоит из двух одинаковых атомов. Это относится к H_2 , O_2 , N_2 и т.д. В двухатомной молекуле с атомами разной природы проявляется постоянный дипольный момент, т. к., вследствие разной электроотрицательности, характеризующей способность атома оттягивать электронную плотность, появляется асимметрия электронной плотности. Другие причины – разные гибридные состояния орбиталей атомов.

Молекулы HCl , HBr , HI имеют постоянные дипольные моменты, равные, соответственно, 1.95 D , 0.79 D , 0.40 D . Другие вклады в суммарный дипольный момент возникают из-за асимметрии связывающей и несвязывающей атомных орбиталей вследствие их гибридизации. Так, дипольный момент аммиака, 1.46 D , в основном обусловлен моментом несвязывающей пары электронов азота.

5.2. Методы определения дипольных моментов

Методы определения дипольных моментов основаны на нахождении ориентационного эффекта (за исключением метода молекулярного пучка) полярных молекул в приложенном электрическом поле. При этом следует учитывать, что если молекула является полярной и обладает дипольным моментом, то он называется постоянным или собственным дипольным моментом (μ_0). А при поляризации молекул в электрическом поле возникает индуцированный дипольный момент молекулы (μ_g). В статических полях или полях с относительно низкими частотами колебаний происходит поляризация вещества в целом, включающая также некоторое смещение ядер и ориентацию молекул вдоль поля, и возникает индуцированный ориентационный дипольный момент молекул (μ_r), который зависит от μ_0 и из которого можно определить постоянный дипольный момент молекулы μ_0 . Для точных измерений μ_0 малых молекул применяются методы, основанные на микроволновой спектроскопии и молекулярных пучков. Особенно распространен метод Штарка, основанный на эффектах расщепления и сдвига спектральных линий в электрическом поле. Для линейных молекул известны точные выражения, связывающие дипольный момент со штарковским расщеплением линий вращательных спектров. Этот метод дает наиболее точ-

ные значения величины дипольного момента (до 10^{-4} D), причем экспериментально определяется не только величина, но и направление вектора дипольного момента. Точность определения дипольного момента практически не зависит от его абсолютной величины, что позволило получить достаточно точные значения маленьких дипольных моментов ряда молекул углеводов, которые нельзя надежно определить другими методами. Так, дипольный момент пропана равен 0.085 ± 0.001 D, пропилена – 0.364 ± 0.002 D, пропина – 0.780 ± 0.001 D, толуола – 0.375 ± 0.01 D, азулена – 0.796 ± 0.01 D.

Из всех методов определения дипольных моментов наиболее широкое распространение получили методы, основанные на измерении диэлектрической постоянной (ϵ) вещества. Этими методами измерены дипольные моменты молекул более 10000 веществ. Переход от измеряемого значения ϵ газа, чистой жидкости или разбавленного раствора, т.е. макроскопической характеристики диэлектрика, к величине дипольного момента основан на теории поляризации диэлектриков. Считается, что при наложении электрического поля на диэлектрик его полная поляризация P складывается из наведенной или индуцированной поляризации P_m и поляризации P_{op} и связана с μ уравнением Ланжевена-Дебая:

$$P = P_m + P_{op} = \frac{(\epsilon - 1)M}{(\epsilon + 2)d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

где M – молекулярная масса, d – плотность, α – поляризуемость молекулы, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Измерения диэлектрической проницаемости проводят в постоянном поле или при низких частотах, обеспечивающих полную ориентацию молекул по полю. Типичная процедура определения μ_0 в разбавленных растворах основана на предположении об аддитивности свойств составляющих раствор компонентов:

$$P_{1,2} = P_1 X_1 + P_2 X_2$$

где $P_{1,2}$, P_1 , P_2 – молекулярные поляризации раствора, растворителя и растворенного вещества соответственно; X_1 , X_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества.

При этом суммарное уравнение для раствора будет следующим:

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{d_{1,2}} = P_1 X_1 + P_2 X_2$$

где M_1 и M_2 – молекулярные массы растворителя и растворенного вещества; $\epsilon_{1,2}$ – диэлектрическая проницаемость раствора; $d_{1,2}$ – плотность раствора.

Из данного уравнения можно вычислить P_2 – молекулярную поляризацию растворенного вещества. В этом методе допускается, что молекулы полярного вещества могут вести себя в растворах как в парообразном состоянии и свободно ориентироваться в приложенном поле только для бесконечно разбавленных растворов, поэтому значение P_2 необходимо экстраполировать к нулевой концентрации ($X_2 = 0$) и найти значение молекулярной поляризации растворенного вещества при бесконечном разбавлении ($P_{2\infty}$). Эксперимент сводится к измерению диэлектрической проницаемости и плотности 5–7 разбавленных растворов исследуемого соединения при точно поддерживаемой температуре (обычно 25 °С) в интервале концентраций растворенного вещества от 0,001 до 0,01 мольных долей. Выбор интервала концентраций зависит от растворимости и полярности вещества и может колебаться в некоторых пределах (например, в сторону уменьшения мольных долей для более полярных соединений). Затем находят значение молекулярной поляризации растворенного вещества для каждой концентрации и по полученным данным строят график зависимости P_2 от концентрации, экстраполируют P_2 до нулевой концентрации и находят значение $P_{2\infty}$. Эту величину можно также получить, используя различные приемы экстраполяции к нулевой концентрации для диэлектрической проницаемости и плотности.

Величину дипольного момента рассчитывают из уравнения Дебая:

$$P_{\text{оп}} = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$$

из которого, подставляя значения N , k , π , можно вычислить величину постоянного дипольного момента по формуле:

$$\mu = 0,01283 \sqrt{P_{\text{оп}} \cdot T} \cdot 10^{-18}$$

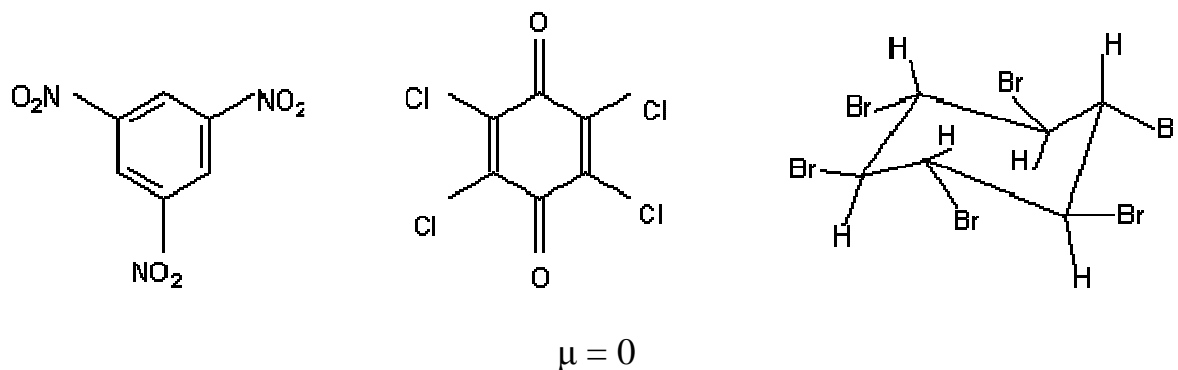
Найденное в эксперименте значение $P_{2\infty}$ включает в себя электронную ($P_{\text{эл}}$) и атомную ($P_{\text{ат}}$) молекулярные поляризации и поэтому $P_{\text{оп}}$ в уравнении вычисляется как $P_{\text{оп}} = P_{2\infty} - P_{\text{ат}} - P_{\text{эл}}$.

$P_{эл}$ считают равной рефракции вещества, которая вычисляется по той же аддитивной схеме на основании измерения коэффициентов преломления и плотности этой же серии растворов, а величиной $P_{ат}$ вследствие ее незначительности очень часто пренебрегают. Следует отметить, что $P_{эл}$ можно рассчитать по рефракциям связей и групп, если не требуется высокая точность определения значения дипольного момента.

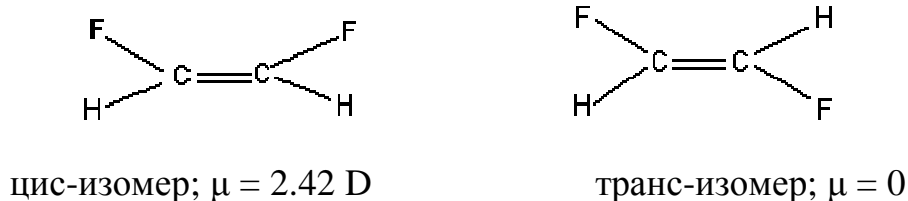
Сходимость результатов, полученных различными методами при корректном использовании правильных расчетных формул бывает достаточно хорошей.

5.3 Дипольные моменты и строение химических соединений

Применение метода дипольных моментов в химии охватывает широкий круг проблем, таких как установление конфигурации молекул, конформационного и изомерного состава вещества, распределения электронной плотности в молекуле в зависимости от структуры и электронного влияния заместителей в молекуле и т. д. В общем случае структурная интерпретация дипольного момента основана на сравнении экспериментальных величин с расчетными значениями, полученными квантово-химически либо при помощи приведенной выше аддитивной схемы. При этом считается, что все высокосимметричные молекулы не должны иметь дипольного момента, т. к. дипольные моменты отдельных связей и групп в них взаимно компенсируются, как, например, в соединениях, формулы которых приведены ниже:

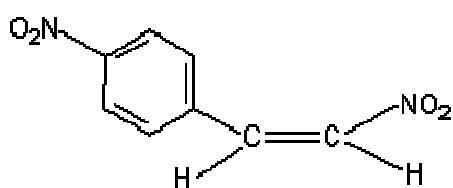


В соответствии с такой точкой зрения достаточно легко отличать друг от друга цис- и транс- изомеры:

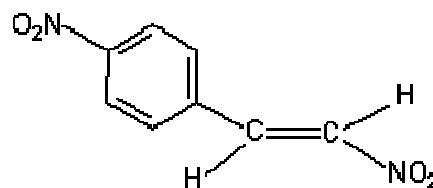


Для цис-изомеров полярные группы лежат по одну сторону от оси симметрии, и их дипольные моменты взаимно не компенсируются, а для транс-изомеров они расположены симметрично относительно оси симметрии, и дипольные моменты связей взаимно компенсируются. Эти представления сыграли большую роль в установлении структуры платиновых и палладиевых комплексов с S-, Se-, P-, As- и Sb-содержащими органическими лигандами. Были выделены комплексы двух форм, α и β , с различными физико-химическими свойствами. Как оказалось, комплексы β -форм имеют высокие дипольные моменты и находятся в цис-форме, в то время как их изомеры в α -формах имеют меньший или нулевой дипольный момент и находятся в транс-форме.

Для транс-формы совершенно необязательно равенство нулю дипольного момента, т. к. даже для симметричной молекулы различные части ее могут выходить из плоскости симметрии, и их вклад в суммарный дипольный момент может не компенсироваться. Так, например, из сопоставления дипольных моментов приведенных ниже цис-транс-изомеров



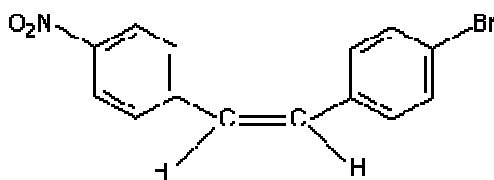
цис-; $\mu = 7.38 \text{ D}$.



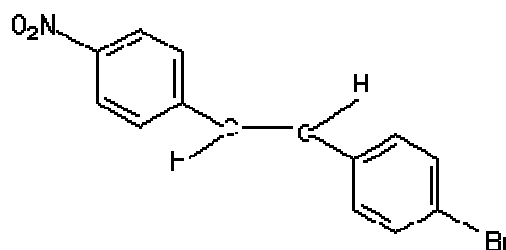
транс-; $\mu = 0.50 \text{ D}$.

видно, что вещество, описываемое формулой справа, имеет транс-строение, при этом небольшое значение дипольного момента свидетельствует о выходе нитрогруппы из плоскости симметрии. Однако, дипольный момент транс-формы не всегда имеет маленькое значение. Существуют группы и фрагменты молекул высокой полярности, незначительное отклонение от плоскости симметрии которых дает ощутимое значение дипольного момента, хотя в целом молекула имеет симметричное транс-строение. Так, например, транс-изомеры комплексов платины могут иметь значение дипольного момента до 2,3 D. В этих случаях нужно сопоставлять дипольные моменты цис-транс-изомеров в систематических рядах, а также строить обоснованные стереохимические модели, позволяющие объяснить эти различия. Так, высокий дипольный момент комплекса платины с нитрогруппой объясняется выходом одной связи N-O из плоскости, в

которой находится молекула в целом. В примере, приведенном ниже выход из плоскости молекулы полярных фрагментов молекулы (фенилнитрогруппы) приводит к значительному дипольному моменту транс-формы.

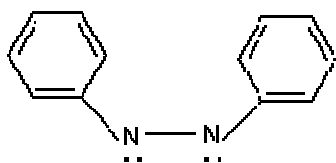


цис-; $\mu = 4.52 \text{ D}$

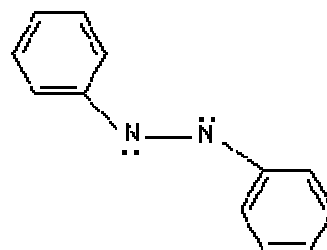


транс-; $\mu = 3.11 \text{ D}$

При отсутствии полярных заместителей цис-транс-изомерия по значениям дипольных моментов может быть установлена более однозначно, как, например, в следующем примере (цис- и транс-изомеры азобензола):

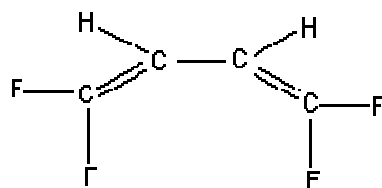


цис-; $\mu = 3.00 \text{ D}$

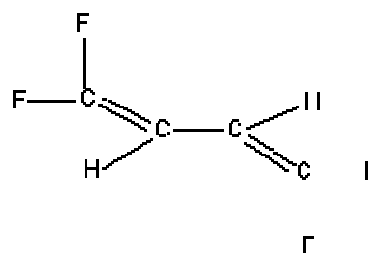


транс-; $\mu = 0$.

Дипольный момент весьма чувствителен к структурным перестройкам молекулы, если эти перестройки связаны с изменением ориентации очень полярных группировок, поэтому он фиксирует даже цис-транс-изомеры относительно одинарной связи (s-цис-транс-изомеры):



цис-; $\mu = 2.0 \text{ D}$



транс-; $\mu = 0$.

В более сложных случаях, когда существует смесь цис-транс-изомеров или возможно вращение вокруг одинарной связи, необходимо сопоставлять рассчитанные и экспериментальные значения дипольных моментов, позволяющие учесть по аддитивной схеме долю того или иного изомера в смеси.

С помощью метода дипольных моментов можно также осуществлять изучение конформаций молекул, внутреннего вращения отдельных групп, внутримолекулярных индукционных и мезомерных эффектов, таутомерии, водородных связей, межмолекулярного взаимодействия и т. д.

6. ИНТЕГРАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ

Физические величины, полученные разными методами, дают не только более полное описание физического состояния веществ, но и более полное описание химического строения веществ. Так, если рентгеноструктурное исследование не позволило определить координаты легких атомов водорода, то метод ЯМР (имеется в виду протонный резонанс) дополняет картину химического строения вещества.

Рентгенография и нейтронография дополняют друг друга тем, что в рентгеноструктурных исследованиях определяют полное распределение электронной плотности кристаллических веществ, а в нейтронографических исследованиях – положение ядер атомов таких веществ. При совместной обработке данных рентгенографии и нейтронографии находят распределение электронной плотности в химических связях. Этого достигают тем, что из полной электронной плотности атомов вещества вычитают электронную плотность атомных остовов, положения которых вычисляют из данных нейтронографии.

Более надежно и полно определяются геометрические параметры молекул веществ в газовой фазе, если используют одновременно данные газовой электрографии, микроволновой спектроскопии, колебательной спектроскопии и результаты квантово-химических расчетов.

Поляризуемость молекул в общем случае выражается тремя числами, которые характеризуют различную поляризацию молекул в трех направлениях трехмерного пространства. Так, молекула хлорбензола имеет три так называемых главных значения для поляризуемости – наибольшие вдоль кольца и меньшие в перпендикулярном направлении. Однако для того, чтобы экспери-

ментально определить эти значения, необходимо совместно обработать данные по измерениям показателя преломления, изучить эффект Керра, найти электрический дипольный момент. Список таких примеров может быть продолжен.

В связи с решением физических задач возникают очень сложные математические задачи, так как обработка эксперимента, прямая и обратная задачи физических методов требуют привлечения математической теории и вычислительных методов.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. В связи со сложностью и дороговизной оборудования и различными возможностями методов распространение и широта использования различных физико-химических методов неодинаковы. Наиболее широко используются методы колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии, ультрафиолетовой спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. К более ограниченному по использованию в химических исследованиях относятся методы микроволновой спектроскопии, ядерного гамма-резонанса, ядерного квадрупольного резонанса, газовой электронографии, фотоэлектронной спектроскопии и др.

Библиографический список

1. Ганеев А. А., Шолупов С.Е., Пупышев А. А., Большаков А. А. Атомно-абсорбционный анализ. М.: Лань, 2011. 304 с.
2. Спектральные методы анализа // Под ред. Селеменева В.Ф. М.: Лань, 2014. 416 с.
3. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 896 с.
4. Ионин Б.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Под ред. Ершова Б.А. Л.: Химия, 2003. 269с.
5. Жарский И.М. Физические методы исследования в неорганической химии. М.: Высшая школа, 2001. 271с.
6. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высшая школа, 2001. 367с.
7. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высшая школа, 2000. 287с.
8. Breitmaier E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. Jonn Wiley & Sons, LTD, 2002.
9. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. М.: Эдиториал УРСС, 2002. 350 с.
10. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Эдиториал УРСС, 2003. 480 с.
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1995. 510 с.
12. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1999. 275 с.
13. Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г., Кузнецов М.А., Берштейн И.Я. Новые физико-химические методы исследования органических соединений. Л.:ЛГУ, 1994. 340 с.
14. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова Е.С. и др. Физико-химические методы анализа. Л.: Химия, 1988. 366 с.

Учебное издание

Курбатова Светлана Викторовна,
Колосова Елена Александровна,
Финкельштейн Елена Евгеньевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Учебное пособие

Публикуется в авторской редакции
Титульное редактирование *Т. И. Кузнецовой*
Компьютерная верстка, макет *Н. П. Бариновой*

Подписано в печать 10.11.2015. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 2,8; уч.-изд. л. 3,0. Гарнитура Times. Тираж 100 экз. Заказ № 2697.
Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.
Тел. 8 (846) 334-54-23.
Отпечатано на УОП СамГУ.